

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/78863 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 33/00 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05051
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Juni 2000 (02.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 27 769.9 17. Juni 1999 (17.06.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RÖHM GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, D-64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖSS, Werner [DE/DE]; Hohe Bergstrasse 43, D-63150 Heusenstamm (DE). ALBRECHT, Klaus [DE/DE]; Vogelsbergstrasse 2, D-55129 Mainz (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MODIFIED IMPACT RESISTANT POLYMETHACRYLATE MOULDING MATERIAL WITH IMPROVED FLOWABILITY

(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE POLYMETHACRYLAT-FORMMASSE MIT VERBESSERTER FLIESSFÄHIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a modified impact resistant polymethylacrylate moulding material characterized by a Vicat softening temperature according to ISO 306 (B 50) of at least 90 °C, a notch impact resistance KSZ (Charpy) according to ISO 179/1eA of at least 3.0 KJ/m<sup>2</sup> at 23 °C and a flowability MVR (230 °C/3,8 KG) according to ISO 1133 of at least 11 cm<sup>3</sup>/10 min, which can be obtained by mixing a) 80 - 98 wt. % of a modified impact resistant polymethacrylate moulding material with b) 20 - 2 wt. % of a low molecular polymethacrylate moulding material in a molten state, whereby the impact-resistant moulding material is 70 - 99 wt. % comprised of a matrix containing 80 - 100 wt. % radically polymerized methylmethacrylate units and optionally 0 - 20 wt. % other radically polymerizable comonomers and contains 1 - 30 wt. % of an impact resistance modifying agent and the low molecular polymethacrylate moulding material is 80 - 100 wt. % comprised of radically polymerized methylmethacrylate units and 0 - 20 wt. % other radically polymerizable comonomers and has a viscosity ( $\eta_{sp/c}$ ) of 25 - 35 ml/g when measured in chloroform according to ISO 1628 part 6.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse, charakterisiert durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90 °C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1eA von mindestens 3.0 KJ/m<sup>2</sup> bei 23 °C und eine Fließfähigkeit MVR (230 °C/3,8 KG) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm<sup>3</sup>/10 min, die erhältlich ist durch Mischen von a) 80 bis 98 Gew.-% einer schlagzäh modifizierten Polymethacrylat-Formmasse mit b) 20 bis 2 Gew.-% einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse in der Schmelze, wobei die schlagzäh Formmasse zu 70 - 99 Gew.-% aus einer Matrix aus 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Comonomere besteht und 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels enthält und die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und zu 0 bis 20 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und eine Viskositätszahl ( $\eta_{sp/c}$ ) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 von 25 bis 35 ml/g aufweist.



WO 00/78863 A2

## **Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse mit verbesserter Fließfähigkeit**

Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen mit verbesserter Fließfähigkeit.

### **Stand der Technik**

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt. Herstellung und Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen sind z. B. in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

EP-A 469 521 beschäftigt sich mit der Fließverbesserung bei der Verarbeitung von schlagzäh zu modifizierenden PVC-Blends, z. B. beim Spritzgießen. Dabei werden zu PVC-ABS-Polymermischungen Polymere auf Alkylmethacrylat-Basis zugegeben, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Methylmethacrylat sowie zu 2 - 50 Gew.-% aus C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylaten bestehen und Molekulargewichte (Mw) in g/mol im Bereich von 2 000 bis 20.000 aufweisen.

### Aufgabe und Lösung

Es wurde als Aufgabe gesehen eine schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen mit verbesserter Fließfähigkeit bei hohen Temperaturen, wie sie im Spritzgußverfahren angewendet werden, bereitzustellen, die zugleich eine hohe Wärmeformbeständigkeit und hohe Kerbschlagzähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine

schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse, charakterisiert durch

eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90 °C

eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1eA von mindestens 3,0 KJ/m<sup>2</sup> bei 23 °C,

und

eine Fließfähigkeit MVR (230 °C/3,8 kg) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm<sup>3</sup>/10 min

erhältlich durch Mischen von

a ) 80 bis 98 Gew.-% einer schlagzäh modifizierten Polymethacrylat-Formmasse mit

b) 20 bis 2 Gew.-% einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse

in der Schmelze, wobei die schlagzähe Formmasse zu 70 bis 99 Gew.-% aus einer Matrix aus 80 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierten Methymethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels enthält,

und die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methymethacrylat-Einheiten und zu 0 bis 20 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbarer Comonomeren besteht und eine Viskositätszahl ( $\eta_{sp/c}$ ) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 von 25 bis 35 ml/g aufweist.

Es war nicht vorhersehbar, daß die gewünschten Eigenschaften durch den Zusatz einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse erreicht werden konnten. Die neue schlagzähmodifizierte Formmasse eignet sich insbesondere für den Einsatz im Spritzgußverfahren, wo eine gute Fließfähigkeit gefordert wird, um kurze Taktzeiten und gute Formfüllungen zu gewährleisten. Die erhaltenen Spritzguß-Formkörper sind dabei nicht in ihren übrigen Eigenschaften, insbesondere der Wärmeformbeständigkeit und Kerbschlagzähigkeit beeinträchtigt.

## Ausführung der Erfindung

### Polymethacrylat-Matrix

Die schlagzähe Formmasse besteht zu 70 - 99 Gew.-% aus einer Matrix, die zu 80 bis 100, vorzugsweise zu 90 - 98 Gew.-%, aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls zu 0 - 20, bevorzugt zu 2 - 10 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C1- bis C4-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylmethacrylat. Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  der Matrix im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 100.000 g/mol bis 150.000 g/mol.

### Schlagzähmodifizierungsmittel

In der Polymethacrylat-Matrix sind 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels, das eine Elastomerphase aus vernetzten Polymerisatteilchen ist, enthalten. Das Schlagzähmodifizierungsmittel wird in an sich bekannter Weise durch Perlpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten.

Im einfachsten Fall handelt es sich um, mittels Perlpolymerisation erhältliche, vernetzte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 50 bis 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 80 bis 120  $\mu\text{m}$ . Diese bestehen in der Regel aus mindestens 40, bevorzugt 50 - 70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 bis 40, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% Butylacrylat sowie 0,1 bis 2, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem mehrfunktionellen (Meth)acrylat wie z. B. Allylmethacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren wie z. B. 0 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% an C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylaten, wie

Ethylacrylat oder Butylmethacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinylisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisatteilchen, die einen zwei-, besonders bevorzugt einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen und durch Emulsionspolymerisation erhalten werden können (s. z. B. EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028).

Typische Teilchengrößen dieser Emulsionspolymerisate liegen im Bereich von 100 - 500 nm, bevorzugt 200 - 400 nm.

Ein dreischichtiger bzw. dreiphasiger Aufbau mit einem Kern und zwei Schalen kann wie folgt beschaffen sein. Eine innerste (harte) Schale kann z. B. im wesentlichen aus Methylmethacrylat, geringen Anteilen von Comonomeren, wie z. B. Ethylacrylat und einem Vernetzeranteil, z. B. Allylmethacrylat, bestehen. Die mittlere (weiche) Schale kann z. B. aus Butylacrylat und gegebenenfalls Styrol aufgebaut sein, während die äußerste (harte) Schale im wesentlichen meist dem Matrixpolymerisat entspricht, wodurch die Verträglichkeit und gute Anbindung an die Matrix bewirkt wird. Der Polybutylacrylat-Anteil am Schlagzähmodifizierungsmittel ist entscheidend für die schlagzähe Wirkung und liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%.

#### Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen

Im Extruder können das Schlagzähmodifizierungsmittel und Matrix-Polymerisat zu schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen in der Schmelze vermischt werden. Das ausgetragene Material wird in der Regel zunächst zu Granulat geschnitten. Dieses kann mittels Extrusion oder Spritzguß zu Formkörpern, wie Platten oder Spritzgußteilen weiterverarbeitet werden.

### Kerbschlagzähigkeiten und Fließfähigkeit des Standes der Technik

Formkörper aus handelsüblichen schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen weisen Kerbschlagzähigkeiten KSZ nach Charpy gemäß ISO 179/1eA im Bereich von 3,0 KJ/m<sup>2</sup> bis 5,0 KJ/m<sup>2</sup> auf.

Handelsübliche schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen weisen Fließfähigkeiten MVR (230 °C/3,8 kg) im Bereich von 0,4 bis 8,1 cm<sup>3</sup>/10min nach ISO 1133 auf. Die Fließfähigkeit schlagzähmodifizierter Polymethacrylat-Formmassen soll insbesondere für die Spritzgießverarbeitung möglichst hoch sein. Auf Fließfähigkeit optimierte, schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen erreichen MVR-Werte (230 °C/3,8 kg, ISO 1133) im Bereich von maximal ca. 10,0 cm<sup>3</sup>/10min.

### Niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse

Die Erhöhung der Fließfähigkeit der schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen unter Beibehaltung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt durch die Zugabe einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse.

Der Anteil der niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse an der schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmasse liegt zwischen 2 und 20, bevorzugt zwischen 3 und 15 Gew.-%.

Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse besteht zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und zu 0 - 20 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl(metha)crylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylmethacrylat. Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse weist eine Viskositätszahl ( $\eta_{sp/c}$ ) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 im Bereich

von 25 bis 35 ml/g, bevorzugt 27 - 33 ml/g auf, entsprechend einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von 30.000 bis 70.000, insbesondere 40.000 bis 60.000.

Das Molekulargewicht kann z. B. nach der Differential-Scanning-Chromatographie Methode (DSC) oder durch Gelchromatographie anhand von Polymethylmethacrylat-Eichstandards bzw. Eichgeraden, die mit der Viskositätszahl korrelieren, bestimmt werden.

#### Zugabe/Verwendung der niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse

Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse kann als Granulat bei der Schmelzeverarbeitung von Schlagzähmodifizierungsmittel und Polymethacrylat-Matrix im Extruder zugegeben werden. Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse wird auf diese Weise in der Schmelze eingearbeitet bzw. eingemischt und ist dann Bestandteil der aus dem Extruder ausgetragenen schlagzähmodifizierten Formmasse. Diese kann entweder unmittelbar zu Formkörpern durch Extrusion oder Spritzguß verarbeitet werden oder zunächst durch Zerkleinern in ein verkaufsfähiges Granulat überführt werden.

Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse kann auch als Granulat mit einem Granulat bestehend aus bereits in der Schmelze vermischtem Schlagzähmodifizierungsmittel und Polymethacrylat-Matrix gemischt werden (Granulatgemisch) und anschließend in der Schmelze verarbeitet werden.



Eigenschaften der neuen Polymethacrylat-Formmasse

Die durch Mischen der niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse und der schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmasse in der Schmelze erhaltene Polymethacrylat-Formmasse ist charakterisiert durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90 °C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1eA von mindestens 3,0 KJ/m<sup>2</sup> bei 23 °C und eine Fließfähigkeit MVR (230 °C/3,8 kg) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm<sup>3</sup>/10 min.

## BEISPIELE

Eine schlagzähmodifizierte Formmasse mit einem Gehalt von 7,5 Gew.-% Schlagzähmodifizierungsmittel (Basis Emulsionspolymerisat) wurde mit 5 und 10 Gew.-% einer niedermolekularen Formmasse in einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25 von W&P) bei 220 °C in der Schmelze homogen gemischt. Die aus dem Extruder abgezogenen Stränge wurden abgekühlt und zu Granulat geschnitten. Aus dem erhaltenen Granulat wurden Probekörper auf einer Spritzgießmaschine hergestellt. An den erhaltenen Probekörpern wurden verschiedene Eigenschaften gemessen.

### Schlagzähmodifizierte Formmasse:

bestehend aus 92,5 Gew.-% Matrix Polymerisat und 7,5 Gew.-% Schlagzähmodifizierungsmittel

#### Matrix Polymerisat:

91 Gew.-% Methylmethacrylat und 9 Gew.-% Methylacrylat

#### Schlagzähmodifizierungsmittel:

Ein handelsübliches dreiphasiges (Kern und zwei Schalen) Emulsionspolymerisat mit einer Teilchengröße im Bereich von 300 - 500 nm und einem Kern/Schale1/Schale 2-Verhältnis von 1 : 1 : 1 mit einem Butylacrylatanteil von 27 Gew.-% bezogen auf das Schlagzähmodifizierungsmittel.

Kern:

95,5 Gew.-% Methylmethacrylat, 4 Gew.-% Ethylacrylat und 0,5 Gew.-% 0,5 Gew.-% Allylmethacrylat.

Schale 1:

81,2 Gew.-% Butylacrylat, 17,5 Gew.-% Styrol, 1,3 Gew.-% Allylmethacrylat

Schale 2:

96 Gew.-% Methylmethacrylat, 4 Gew.-% Ethylacrylat

Niedermolekulare Formmasse (NF):

bestehend aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat- und 15 Gew.-% Methylacrylat-Einheiten mit einer Viskositätszahl ( $\eta_{sp}/c$ ) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 im Bereich von 30 ml/g, entsprechend einem M<sub>w</sub> von ca. 50 000 g/mol

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Der Zusatz von 5 oder 10 Gew.-% der niedermolekularen Formmasse (NF) führt zu einer deutlichen Erhöhung der Fließfähigkeit MVR, während die Wärmeformbeständigkeit (VST) und die Kerbschlagzähigkeit (KSZ) gegenüber dem Beispiel ohne NF-Zusatz praktisch unverändert bleiben.

Anteil NF				
	Norm	0 Gew.-%	5 Gew.-%	10 Gew.-%
MVR (230°C/3,8kg) in cm <sup>3</sup> /10 min	ISO 1133	8,9	11,1	13,0
VST (B 50) in °C	ISO 306	94,6	94,8	94,2
KSZ (Charpy /23 °C) in KJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA	3,4	3,4	3,4

## PATENTANSPRÜCHE

1. Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse, charakterisiert durch

eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90 °C

eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1eA von mindestens 3,0 KJ/m<sup>2</sup> bei 23 °C,

und

eine Fließfähigkeit MVR (230 °C/3,8 kg) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm<sup>3</sup>/10 min,

erhältlich durch Mischen von

a) 80 bis 98 Gew.-% einer schlagzäh modifizierten Polymethacrylat-Formmasse mit

b) 20 bis 2 Gew.-% einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse

in der Schmelze, wobei die schlagzähe Formmasse zu 70 bis 99 Gew.-% aus einer Matrix aus 80 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels enthält,

und die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und zu 0 bis 20 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und eine Viskositätszahl ( $\eta_{sp/c}$ ) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 von 25 bis 35 ml/g aufweist.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrix-Polymerisat ein Molekulargewicht Mw von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol aufweist
3. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schlagzähmodifizierungsmittel mit einem Polybutylacrylat-Anteil von 20 - 40 Gew.-% enthalten ist.
4. Verwendung einer Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Formkörpern im Spritzgußverfahren.
5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zusammen mit der schlagzäh modifizierten Polymethacrylat-Formmasse als Granulatgemisch eingesetzt wird.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/78863 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 33/12,  
51/00 // (C08L 51/00, 33:12)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05051

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Juni 2000 (02.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 27 769.9 17. Juni 1999 (17.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,  
D-64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖSS, Werner  
[DE/DE]; Hohe Bergstrasse 43, D-63150 Heusenstamm  
(DE). ALBRECHT, Klaus [DE/DE]; Vogelsbergstrasse  
2, D-55129 Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,  
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,  
VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 19. Juli 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance, Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MODIFIED IMPACT RESISTANT POLYMETHACRYLATE MOULDING MATERIAL WITH IMPROVED FLOWA-  
BILITY

(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE POLYMETHACRYLAT-FORMMASSE MIT VERBESSERTER FLIESSFÄ-  
HIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a modified impact resistant polymethylacrylate moulding material characterized by a Vicat softening temperature according to ISO 306 (B 50) of at least 90 °C, a notch impact resistance KSZ (Charpy) according to ISO 179/1eA of at least 3.0 KJ/m<sup>2</sup> at 23 °C and a flowability MVR (230 °C/3,8 KG) according to ISO 1133 of at least 11 cm<sup>3</sup>/10 min, which can be obtained by mixing a) 80 - 98 wt. % of a modified impact resistant polymethacrylate moulding material with b) 20 - 2 wt. % of a low molecular polymethacrylate moulding material in a molten state, whereby the impact-resistant moulding material is 70 - 99 wt. % comprised of a matrix containing 80 - 100 wt. % radically polymerized methylmethacrylate units and optionally 0 - 20 wt. % other radically polymerizable comonomers and contains 1 - 30 wt. % of an impact resistance modifying agent and the low molecular polymethacrylate moulding material is 80 - 100 wt. % comprised of radically polymerized methylmethacrylate units and 0 - 20 wt. % other radically polymerizable comonomers and has a viscosity ( $\eta_{sp/c}$ ) of 25 - 35 ml/g when measured in chloroform according to ISO 1628 part 6.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse, charakterisiert durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90 °C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1eA von mindestens 3.0 KJ/m<sup>2</sup> bei 23 °C und eine Fließfähigkeit MVR (230 °C/3,8 KG) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm<sup>3</sup>/10 min, die erhältlich ist durch Mischen von a) 80 bis 98 Gew.-% einer schlagzäh modifizierten Polymethacrylat-Formmasse mit b) 20 bis 2 Gew.-% einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse in der Schmelze, wobei die schlagzähe Formmasse zu 70 - 99 Gew.-% aus einer Matrix aus 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Comonomere besteht und 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels enthält und die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und zu 0 bis 20 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und eine Viskositätszahl ( $\eta_{sp/c}$ ) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 von 25 bis 35 ml/g aufweist.



WO 00/78863 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/05051

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L33/12 C08L51/00 //(C08L51/00,33:12)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199909 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1999-101209 XP002153902 & JP 10 330576 A (KURARAY CO LTD), 15 December 1998 (1998-12-15) abstract ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1984-184826 XP002153903 & JP 59 102947 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 14 June 1984 (1984-06-14) abstract --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2000

Date of mailing of the international search report

27/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/05051

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>AN 99-114893: PLASDOC - CENTRAL PATENTS INDEX - BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SECTION A., XP002153901 DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON., GB &amp; JP 10 338792 A (KURARAY CO LTD) 22 December 1998 (1998-12-22) Abschnitt "preferred material"</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05051

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10330576 A	15-12-1998	NONE	
JP 59102947 A	14-06-1984	JP 1029218 B	08-06-1989
		JP 1646539 C	13-03-1992

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05051

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L33/12 C08L51/00 //(C08L51/00,33:12)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199909 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1999-101209 XP002153902 &amp; JP 10 330576 A (KURARAY CO LTD), 15. Dezember 1998 (1998-12-15) Zusammenfassung</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1984-184826 XP002153903 &amp; JP 59 102947 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 14. Juni 1984 (1984-06-14) Zusammenfassung</p>	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

err. nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05051

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>AN 99-114893: PLASDOC - CENTRAL PATENTS  INDEX - BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SECTION  A.,  XP002153901  DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON., GB  &amp; JP 10 338792 A (KURARAY CO LTD)  22. Dezember 1998 (1998-12-22)  Abschnitt "preferred material"  -----</p>	1

# INTERNATIONALE RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intellectual Property  
PCT/EP 00/05051

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10330576 A	15-12-1998	KEINE	
JP 59102947 A	14-06-1984	JP 1029218 B	08-06-1989
		JP 1646539 C	13-03-1992